

W1116-01

FLAME-RETARDANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2002146146
Publication date: 2002-05-22
Inventor: SUMIMOTO NORIFUMI; NORO MASAHIKO
Applicant: TECHNOC POLYMER CO LTD
Classification:
- international: C08L51/04; C08K5/521; C08K5/5399; C08L25/12
- european:
Application number: JP20000338764 20001107
Priority number(s):

Abstract of JP2002146146

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonhalogenous flame-retardant thermoplastic resin composition having high impact resistance, heat resistance, flame retardancy and heat discoloration resistance.

SOLUTION: This flame-retardant thermoplastic resin composition ≤ 0.5 wt.% in moisture content comprises (A) 100 pts.wt. of a rubber-reinforced thermoplastic resin having each specific graft ratio and rubber content, composed of a copolymer produced by graft copolymerization of a monomer component consisting mainly of an aromatic vinyl compound and a vinyl cyanide compound in the presence of a rubbery polymer and optionally a copolymer of the above monomer component and (B) 5-20 pts.wt. of a condensed phosphoric ester and/or phosphazene compound with a specific structure.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

Ref. 2

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-146146

(P2002-146146A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 51/04		C 0 8 L 51/04	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/521		C 0 8 K 5/521	
5/5399		5/5399	
C 0 8 L 25/12		C 0 8 L 25/12	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-338764(P2000-338764)

(22) 出願日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(71) 出願人 396021575

テクノポリマー株式会社

東京都中央区京橋一丁目18番1号

(72) 発明者 住本 典史

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(72) 発明者 野呂 雅彦

東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノ
ポリマー株式会社内

(74) 代理人 100085224

弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐熱性、難燃性、耐熱変色性に優れた非ハロゲン性の難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

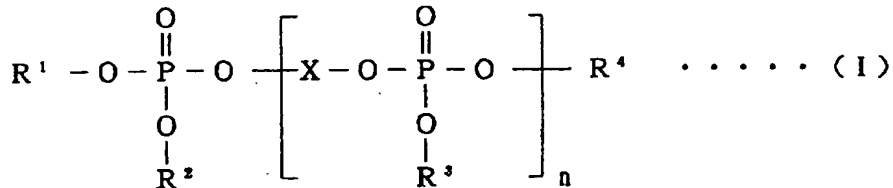
【解決手段】 (A) ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を主成分とする単量体成分をグラフト重合して得られる共重合体および必要に応じて上記単量体成分の共重合体とからなり、特定のグラフト率、ゴム含有量であるゴム強化熱可塑性樹脂100重量部に対して、(B) 特定構造の縮合リン酸エステルおよび/またはホスファゼン化合物5~20重量部を含有し、かつ水分含有量が0.5重量%以下である難燃性熱可塑性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)ゴム強化熱可塑性樹脂100重量部に対し、

(B) 下記リン系難燃剤5～20重量部を含有し、250℃条件のカルフィッシャー法により測定した水分含有量が0.5重量%以下である難燃性熱可塑性樹脂組成物。

(A) ゴム質重合体(a)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、および必要に応じて他の共重合可能な単量体からなる単量体成分(b)をグラフ



(ただし、R¹、R²、R³ および R⁴ は、それぞれ相互に独立して選ばれるフェニル基またはキシレニル基、Xは2価のレゾルシノール残基またはビスフェノールA残基を表し、nは0.5～1.2である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れ、特にリン系難燃剤の加水分解を防止し、耐熱変色性に優れた非ハロゲン系の難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、難燃性を付与したABS樹脂は、成形加工性、機械的性質などが優れていることより、電気・電子分野、OA機器分野に幅広く使用されている。近年、これらの製品においては、環境保護の立場よりハロゲン系難燃剤の使用を自粛する傾向があり、PC(ポリカーボネート)/ABSアロイ樹脂をベースにリン酸エステル系難燃剤を組み合わせた難燃材料が上市されている。しかしながら、PC/ABSアロイ樹脂にリン酸エステル系難燃剤を組み合わせた場合には、成形加工性が低く、耐薬品性に劣る場合がある。従来より、PCを使用せず、ABS樹脂をベースにして非ハロゲン系難燃剤を使用した難燃化の検討もされているが、物性面も含めUL94規定の燃焼性評価でV-0以上を達成した実用的な材料は見出されていない。ただし、UL94規定の燃焼性V-2以上の達成については、ABS樹脂とリン酸エステル系難燃剤などのリン系難燃剤との組み合わせでの可能性が検討されている。最近、成形品の生産性を高めるために、長時間にわたって、連続成形することが試みられている。しかし、成形機のシリンダー、ダイ部に滞留する少量の成形材料(滞留樹脂)が、長時間、高温状態で熱履歴を受け、熱変色する。その結果、熱変色した滞留樹脂が成形品の色調悪化の原因となるため、長時間連続成形により成形品を生産する支障となっ

ト重合して得られるグラフト共重合体(A1)、またはグラフト共重合体(A1)および単量体成分(b)の共重合体(A2)とからなり、グラフト率が20%以上、かつゴム含有量が8～20重量%であるゴム強化熱可塑性樹脂。

(B) 下記一般式(I)で表される縮合リン酸エステルおよび/またはホスファゼン化合物からなるリン系難燃剤。

【化1】

ている。その結果、成形品材料の耐熱変色性の要求が一段と高まっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の課題を背景になされたもので、ABS樹脂をベースにリン酸エステル系難燃剤などのリン系難燃剤を用いてUL94規定の燃焼性V-2を発現し、かつ優れた物性、特に優れた耐熱変色性を有する、広範囲の用途に使用できる難燃性熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明者らは、かかる現状に鑑み、鋭意材料の開発について検討した結果、特定のゴム強化熱可塑性樹脂と特定のリン系難燃剤を含有する難燃性熱可塑性樹脂組成物において、250℃条件のカルフィッシャー法により測定した水分含有量が特定の範囲内にあると、上記の耐熱変色性の問題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0004】

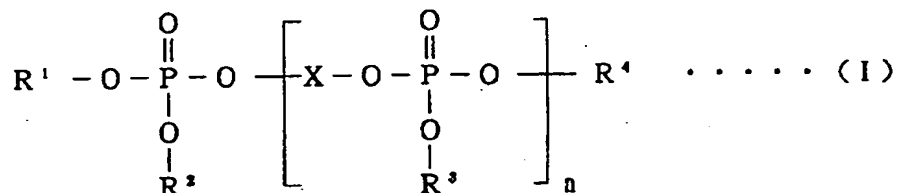
【課題を解決するための手段】本発明は、下記(A)ゴム強化熱可塑性樹脂100重量部に対し、(B)下記リン系難燃剤5～20重量部を含有し、250℃条件のカルフィッシャー法により測定した水分含有量が0.5重量%以下である難燃性熱可塑性樹脂組成物に関する。

(A) ゴム質重合体(a)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、および必要に応じて他の共重合可能な単量体からなる単量体成分(b)をグラフト重合して得られるグラフト共重合体(A1)、またはグラフト共重合体(A1)および単量体成分(b)の共重合体(A2)とからなり、グラフト率が20%以上、かつゴム含有量が8～20重量%であるゴム強化熱可塑性樹脂。

(B) 下記一般式(I)で表される縮合リン酸エステルおよび/またはホスファゼン化合物からなるリン系難燃剤。

【0005】

【化2】



【0006】(ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ相互に独立して選ばれるフェニル基またはキシレニル基、 X は2価のレゾルシノール残基またはビスフェノールA残基を表し、 n は0.5~1.2である。)

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の(A)ゴム強化熱可塑性樹脂は、ゴム質重合体(a)の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、および必要に応じて他の共重合可能な単量体からなる単量体成分(b)をグラフト重合して得られるグラフト共重合体(A1)、またはグラフト共重合体(A1)および単量体成分(b)の共重合体(A2)とからなる。

【0008】上記ゴム質重合体(a)としては、ポリブタジエン、ポリブタジエンの水素添加物、スチレン-ブタジエン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、エチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体、エチレン-ブテン-1-（非共役ジエン）共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリルゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、SEBSなどの水素添加ジエン系（ブロック、ランダム、およびホモ）（共）重合体、ポリウレタンゴムおよびシリコンゴムなどが挙げられる。上記スチレン-ブタジエン共重合体としては、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物などが挙げられる。さらに、上記スチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物には、上記ブロック共重合体の水素添加物のほかに、スチレンブロックとスチレン-ブタジエンランダム共重合体の水素添加物などが含まれる。本発明のゴム質重合体は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して使用することもできる。これらの中で、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-（非共役ジエン）共重合体、水素添加ジエン系（共）重合体、およびシリコンゴムが好ましい。本発明においては、ラテックス状のゴム質重合体が好ましい。

【0009】ゴム質重合体(a)の平均粒径は、好ましくは150~500nm、さらに好ましくは150~450nm、特に好ましくは200~400nmである。平均粒径が150nm未満であると、耐衝撃性が劣る。一方、500nmを超えると、成形加工性が劣る。上記

平均粒径の調整は、乳化剤の種類・量、開始剤の種類・量、重合時間、重合温度、攪拌条件などの条件を適宜決めることにより行うことができる。また、上記平均粒径の他の調整方法としては、異なる平均粒径の(a)成分を少なくとも2種ブレンドする方法でもよい。

【0010】ゴム質重合体のゲル分率は、好ましくは40~98重量%、さらに好ましくは50~95重量%、特に好ましくは60~90重量%である。40重量%未満であると、成形品表面の光沢が劣る。一方、98重量%を超えると、耐衝撃性が劣る。なお、ゴム質重合体のゲル分率（トルエン不溶分）は、ゴム質重合体1gをトルエン100ml中に加え、48時間室温で放置したのち、100メッシュ金網でろ過し、分散したろ液からトルエンを除去、乾燥してトルエン可溶分(g)を求め、次式により算出できる。

$$\text{トルエン不溶分}(\%) = [1(g) - \text{トルエン可溶分}(g)] \times 100$$

上記ゲル分率の調整は、上記平均粒径の調整と同様に行うことができる。

【0011】上記(A)ゴム強化熱可塑性樹脂中のゴム質重合体(a)の含有量は、8~20重量%、好ましくは8~18重量%、さらに好ましくは10~15重量%である。(A)成分中のゴム質重合体の配合量が8重量%未満では、耐衝撃強度が低下し、一方、20重量%を超える場合は、流動性、剛性が低下し、燃焼性評価（難燃性）も低下する。

【0012】(A)成分に用いられる単量体成分(b)は、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を含むものである。(A)成分に用いられる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、ビニルトルエン、メチル- α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられ、特にスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。単量体成分中に、 α -メチルスチレンを10~50重量%、好ましくは20~30重量%用いると、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物に耐熱性を付与することができる。

【0013】(A)成分中の芳香族ビニル化合物の使用量は、単量体全成分中に好ましくは40~92重量%、さらに好ましくは50~80重量%、特に好ましくは50~75重量%である。芳香族ビニル化合物の使用量が、単量体全成分中に40重量%未満であると、流動性、熱安定性に劣る。一方、92重量%を超えると、剛

性、耐薬品性が低下する。

【0014】(A)成分中に用いられるシアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、アクリロニトリルが好ましい。

(A)成分中のシアン化ビニル化合物の使用量は、単量体全成分中に好ましくは5～45重量%、さらに好ましくは5～40重量%、特に好ましくは10～40重量%である。シアン化ビニル化合物の使用量が、単量体全成分中に5重量%未満であると、剛性、耐薬品性が低下する。一方、45重量%を超えると、熱安定性、流動性が低下する。

【0015】上記(A)成分には、さらに必要に応じて共重合可能なその他の単量体成分を使用することができる。その他の単量体成分としては、例えば、不飽和酸無水物、不飽和酸、不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などが挙げられる。不飽和酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられ、無水マレイン酸が好ましい。不飽和酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などが挙げられる。不飽和ジカルボン酸のイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどが挙げられ、N-フェニルマレイミドが好ましい。上記(A)成分に使用される単量体成分は、単独であるいは2種以上混合して用いられる。

【0016】さらに、上記(A)成分には、必要に応じて、他の共重合可能な単量体として、官能基含有ビニル単量体を使用することもできる。官能基含有ビニル単量体としては、具体例として、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有不飽和化合物；3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、3-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロペン、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシスチレンなどの水酸基含有不飽和化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和カルボン酸アミド；アクリルアミン、メタクリル酸アミノメチル、メタクリル酸アミノエーテル、メタクリル酸アミノプロピル、アミノスチレンなどのアミノ基含有不飽和化合物；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸；ビニルオキサゾリンなどのオキサゾリン基含有不飽和化合物などが挙げられる。上記官能基含有ビニル単量体は、単独であるいは2種以上混合して用いられる。これらの官能基含有ビニル単量体を共重合することで、他の樹脂を配合した場合に、上記樹脂との界面密着(相溶性)を高めることができる。上記その他の単量体成分の使用量は、単量体全成分中に、好ま

しくは0～40重量%、さらに好ましくは0～30重量%である。

【0017】また、本発明の(A)ゴム強化熱可塑性樹脂中のアセトン可溶分の極限粘度 $[\eta]$ (30℃、メチルエチルケトン中で測定)は、好ましくは0.2～1.2dl/g、さらに好ましくは0.2～1.0dl/g、特に好ましくは0.3～1.0dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であると、耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れた本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物が得られる。また、本発明の(A)ゴム強化熱可塑性樹脂中のアセトン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー〔GPC、溶媒：THF(テトラヒドロフラン)〕による M_w/M_n (ここで、 M_w はポリスチレン換算の重量平均分子量、 M_n はポリスチレン換算の数平均分子量を示す)は、好ましくは2～4、さらに好ましくは2～3である。 M_w/M_n がこの範囲にあると、成形加工時の耐衝撃性のバランスに優れる。

【0018】本発明のグラフト共重合体(A1)は、ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を主成分とする単量体成分を、好ましくは乳化重合、懸濁重合などでラジカルグラフト重合を行い、製造することができる。この際、乳化重合には、重合開始剤、連鎖移動剤(分子量調節剤)、乳化剤、水などが用いられる。なお、グラフト共重合体(A1)を製造するのに用いるゴム質重合体および単量体成分は、ゴム質重合体全量の存在下に、単量体成分を一括添加して重合してもよく、分割もしくは連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせる方法で、重合してもよい。さらに、ゴム質重合体の全量または一部を、重合途中で添加して重合してもよい。

【0019】重合開始剤としては、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、バラメンタンハイドロパーオキシドなどで代表される有機ハイドロパーオキシド類と含糖ピロリン酸処方、スルホキシレート処方などで代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、ベンゾイルパーオキシド(BPO)、ラウロイルパーオキシド、 t -ブチルパーオキシラウレート、 t -ブチルパーオキシモノカーボネートなどの過酸化物が使用される。さらに、重合開始剤は、重合系に一括または連続的に添加することができる。重合開始剤の使用量は、単量体成分に対し、通常、0.1～1.5重量%、好ましくは0.2～0.7重量%である。

【0020】連鎖移動剤は、公知のものが使用できる。具体的には、オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、 n -ヘキシルメルカプタン、 n -ヘキサデシルメルカプタン、 n -テトラデシルメルカプタン、 t -テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類、タービノーレン、 α -メチルス

チレンのダイマーなどが挙げられる。これら連鎖移動剤は、単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。連鎖移動剤の使用量は、単量体成分に対して、通常、0.05~2.0重量%用いられる。

【0021】乳化重合の場合に使用する乳化剤は、公知のものが使用できる。具体的には、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウムなどの脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、リン酸系などのアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型などのノニオン系界面活性剤が挙げられる。これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。乳化剤の使用量は、通常、単量体成分に対して、通常、0.3~5.0重量%である。

【0022】グラフト共重合体(A1)を乳化重合により製造する場合、通常、凝固剤により凝固して得られた粉末を水洗後、乾燥することによって精製される。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウムなどの無機塩や、硫酸、塩酸などの酸を使用することができる。

【0023】なお、本発明の(A)ゴム強化熱可塑性樹脂は、上記グラフト共重合体(A1)でもよく、グラフト共重合体(A1)に、単量体成分(b)の共重合体(A2)を配合したものでもよい。ここで、共重合体(A2)の単量体成分は、上記グラフト重合に使用される単量体成分と同一の組成であっても、異なってもよいが、芳香族ビニル化合物およびシアン化ビニル化合物を含むものである。また、上記共重合体(A2)は、幾つかの共重合体成分の組み合わせであってもよい。上記共重合体(A2)は、例えば、懸濁重合、バルク重合などで重合して得ることができる。上記共重合体(A2)の極限粘度 $[\eta]$ (30℃、メチルエチルケトン中で測定)は、好ましくは0.2~1.0dl/g、さらに好ましくは0.3~1.0dl/g、特に好ましくは0.3~0.8dl/gである。極限粘度 $[\eta]$ が上記範囲内であると、耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れた本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【0024】上記(A)ゴム強化熱可塑性樹脂中のグラフト共重合体(A1)のグラフト率は、20%以上、好ましくは30~120%、特に好ましくは40~120%である。ここで、グラフト率(%)は、ゴム質重合体にグラフトした単量体成分の割合であり、次式により求められる値である。

$$\text{グラフト率}(\%) = 100 \times (T - S) / S$$

〔ただし、Tはゴム強化熱可塑性樹脂1gをアセトン2

0mlに投入し、振とう機で、常温、2時間振とうし、遠心分離機(回転数23,000rpm)で60分間遠心分離し、不溶分と可溶分とを分離して得られる不溶分重量、Sはゴム強化熱可塑性樹脂1g中のゴム質重合体の重量を表す。〕

グラフト率が20%未満では、得られる難燃性熱可塑性樹脂組成物の耐衝撃強度が劣る。上記グラフト率(%)は、グラフト共重合体(A1)を重合するときの、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶剤などの種類や量、さらに重合時間、重合温度などを変えることにより、容易に制御することができる。

【0025】代表的な(A)ゴム強化熱可塑性樹脂としては、下記のような組成が挙げられるが、本発明の権利範囲は、その請求範囲を越えないかぎり、下記の例示に何ら限定されるものではない。

①アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂/アクリロニトリル-スチレン樹脂

②アクリロニトリル-エチレンプロピレン-スチレン樹脂/アクリロニトリル-スチレン樹脂

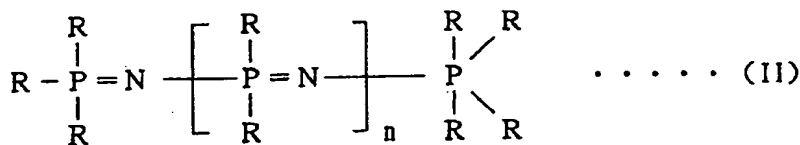
【0026】次に、本発明の(B)リン系難燃剤は、上記一般式(I)で表される縮合リン酸エステルおよび/またはホスファゼン化合物である。ここで、一般式

(I)で表される縮合リン酸エステルは、1種類の化合物として、または2種類以上の異なる縮合リン酸エステルの混合物としてのいずれの形態でも使用することができる。上記 $R^1 \sim R^4$ 中のフェニル基は、その芳香族環の水素原子がアルキル基などにより置換されていてもよい。また、上記Xは、ジヒドロキシ化合物であるレゾルシノールまたはビスフェノールAから誘導される基である。本発明の縮合リン酸エステルは、それ自体公知である。本発明において、上記縮合リン酸エステルが混合物の場合は、nの値は、縮合リン酸エステルの混合物中の平均値(平均重合度)を表し、平均重合度nは0.5~1.2、好ましくは0.7~1.2、さらに好ましくは0.9~1.1である。平均重合度nが0.5未満の場合には、耐熱性が低下し、成形品のシルバー不良など外觀不良を発生しやすい。一方、平均重合度nが1.2を超える縮合リン酸エステルは、製造が困難であるため高価格であり経済的に利用し難い。

【0027】一方、本発明に用いられるホスファゼン化合物とは、例えば、"Studies in Inorganic Chemistry 6 Phosphorus (Third Edition)" (ELSEVIER)に記載のある、下記一般式(II)で表される直鎖状ホスファゼンおよび/または下記一般式(III)で表される環状ホスファゼンが挙げられる。

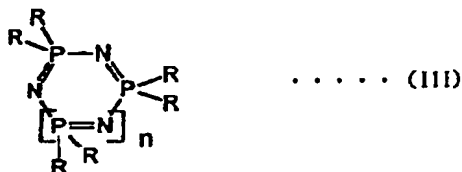
【0028】

〔化3〕



【0029】

【化4】



【0030】〔ただし、上記式 (II) および (III) において、 n は0～15、好ましくは1～10の整数、 R はアルキル基、アリル基、アルコキシ基、アリロキシ基、アミノ基、ヒドロキシ基から選ばれる任意の官能基を示す。上記アルコキシ基、アリロキシ基はアルキル基、アリル基、アミノ基、ヒドロキシ基などで修飾されていても良い。また、アミノ基はアルキル基、アリル基などで修飾されていても良い。〕

本発明で用いられるホスファゼン化合物の具体例としては、例えばプロポキシホスファゼン、フェノキシホスファゼン、メチルフェノキシホスファゼン、アミノホスファゼン、フルオロアルキルホスファゼンなどが挙げられる。特に、その合成方法および入手容易性などからみて、フェノキシホスファゼンが好ましい。これらは1種または2種以上の混合物であっても良いし、環状と直鎖状の混合物であっても良い。また、本発明に用いられるホスファゼン化合物は、同一分子内の R がすべて同種の官能基であっても良いし、2種類以上の異なった官能基であっても良い。このような混合置換ホスファゼンの具体例としては、分子内の一部をフェノキシ基で置換し、その後にプロポキシ基で置換したホスファゼン、すなわち、フェノキシプロポキシホスファゼンなどがあげられる。市販のホスファゼンは一般にクロロホスファゼンをアルコールやフェノールなどで置換することにより合成される。

【0031】本発明の (B) 成分は、上記一般式 (I) で表される縮合リン酸エステルまたはホスファゼン化合物を1種単独で使用することも、あるいは上記縮合リン酸エステルおよびホスファゼン化合物を併用することもできる。本発明の (B) 成分の配合量は、(A) ゴム強化熱可塑性樹脂100重量部に対し、5～20重量部、好ましくは5～18重量部、さらに好ましくは5～15重量部である。5重量部未満では難燃性が不充分であり、一方、20重量部を超えると、耐熱性が低下する。

【0032】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物中の250℃条件におけるカルフィッシャー法で測定される水分含有量は、0.5重量%以下、好ましくは0.4重

量%以下、さらに好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。水分が0.5重量%を超えると、本発明の目的とする耐熱変色性が得られない。水分含有量を調節する方法としては例えば、本発明のグラフト共重合体 (A1)、共重合体 (A2) の製造時の乾燥条件、ペレット化工程における水分除去に関する条件などを適宜選択することで調節できる。上記ペレット化は、例えば、バンバリーミキサー、押し出し機により混練りし、ペレット化される。本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、各種押し出し機、バンバリーミキサーなどで混練りされ、ペレット化される場合、その混練り工程で、例えば、押し出し機の場合、スクリュウの形状、ベント口の数、ベント圧、シリンダーの温度、スクリュウの回転数などを適宜選択することで、水分含有量を調節できる。

【0033】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、酸化亜鉛ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカーなどの充填材を、1種単独でまたは2種以上併用することができる。これらの充填材を配合することで、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物に剛性を付与することができる。また、タルクなどを配合することで、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物に艶消し性を付与することができる。上記ガラス繊維、炭素繊維の好ましい形状としては、繊維径が6～20 μm 、繊維長が30 μm 以上である。また、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、アンチモン化合物などの難燃助剤、公知のカップリング剤、抗菌剤、防カビ剤、酸化防止剤、耐候 (耐光) 剤、可塑剤、着色剤 (顔料、染料など)、滑剤、帯電防止剤、シリコンオイルなどの添加物を、要求される性能を損なわない範囲で配合することができる。

【0034】さらに、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物には、要求される性能に応じて、他の (共) 重合体を配合することができる。ここで、他の重合体としては、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、スチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミドエラストマー、ポリアミドイミドエラストマー、ポリエステルエラストマー、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂などが挙げられる。

【0035】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、各種押し出し機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロー

ル、フィーダールーダーなどを用い、各成分を混練りすることにより得られる。好ましい製造方法は、押し出し機、バンバリーミキサーを用いる方法である。また、各成分を混練りするに際しては、各成分を一括して混練りしてもよく、数回に分けて添加混練りしてもよい。混練りは、押し出し機で多段添加式で混練りしてもよく、またバンバリーミキサー、ニーダーなどで混練りし、その後、押し出し機でペレット化することもできる。本発明の水分含有量の調節は、上記混練り工程で行うことが好ましい。

【0036】このようにして得られる本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、シート押し出し、真空成形、異形成形、発泡成形、インジェクションプレス、プレス成形、ブロー成形などによって、各種成形品に成形することができる。なお、上記射出成形において、ピンポイントゲートを好適に使用することができる。

【0037】上記成形法によって得られる各種成形品は、耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れており、OA・家電分野、電気・電子・通信分野、コンピュータ分野、雑貨分野、サニタリー分野、車両分野などで使用することができ、特にピンポイントゲートを使用して射出成形された成形品は、電子部品内蔵の機器のハウジングに好適に使用することができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何等制約されるものではない。なお、実施例中、部および％は特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種評価は、次のようにして測定したものである。

【0039】ゴム質重合体の平均粒径

ラテックス中の分散粒子の粒径を光散乱法で測定した。測定機器は、大塚電子（株）製、レーザー粒径解析システムLPA-3100であり、70回積算で、キュムラント法を用いて、平均粒径を測定した。なお、ゴム強化熱可塑性樹脂中の分散ゴム質重合体粒子の平均粒径は、ラテックス中のゴム質重合体粒子の平均粒径を示すことが確認された。

【0040】ゲル分率（トルエン不溶分）

本文中に記載

水分含有量

250℃条件で、カールフィッシャー法により水分含有量を測定した。

グラフト率

本文中に記載

極限粘度〔 η 〕

共重合体（A2）をメチルエチルケトンに溶解させ、濃度の異なるものを5点作った。ウペローデ粘度管を用い、30℃で各濃度の還元粘度を測定した結果から、極限粘度〔 η 〕を求めた。単位はdl/gである。

【0041】流動性（メルトフローレート）

JIS K7210に準じて測定した。測定温度は220℃、荷重は98N、単位はg/10分である。

耐衝撃性（アイゾット衝撃強度）

（株）日本製鋼所製の射出成形機J100E-C5を用い、JIS K7110の2号型試験片を成形し、アイゾット衝撃強度を測定した。単位は、J/mである。

【0042】熱変形温度（HDT）

幅6.4mm×長さ128mm×厚み12.8mmの試験片を使用し、JISK7207に準拠して、曲げ応力18.5kgf/cm²で測定した。

燃焼性評価（難燃性）

UL94規格に定められた方法により、長さ5"×幅1/2"×厚み1/12"の試験片について垂直燃焼試験を行った。評価結果としては、「V-2」は垂直試験結果でV-2合格を、「B」は燃焼（burning）でV-2不適合を表す。

耐熱変色性評価

（1）試験片の成形条件

ペレット状の難燃性熱可塑性樹脂組成物を成形材料として、3.5オンス射出成形機を用い、下記の条件①、②で、50×80×2.5mm厚みの試験片を得た。

試験片成形条件①；シリンダー温度200℃、射出・保在時間10秒、冷却時間20秒、その他20秒からなる50秒サイクルで15ショット連続成形を行った。

試験片成形条件②；シリンダー温度200℃で、成形材料をシリンダー内に最大量くいこませ、15分間滞留させ、射出・保在時間10秒、冷却時間20秒で、スクリーを回転させずに、5ショット連続成形を行った。

（2）色調差（ ΔE ）の測定条件

上記条件①の10ショット目、条件②の2ショット目の成形品を、色調差測定用の試験片として使用した。上記条件①と条件②の試験片の色調差（ ΔE ）を、須賀試験機（株）製、分光測色計を用いて求めた。 ΔE 値が小さい程、耐熱変色性に優れる。

【0043】参考例1〔ゴム質重合体（a）の調製〕

攪拌機付き反応器に、1,3-ブタジエン100部、水60部、ロジン酸カリウム2.4部、リン酸カリウム0.5部、水酸化カリウム0.1部、連鎖移動剤としてトードデシルメルカプタンを0.3部、過硫酸カリウム0.3部を加えて、60～70℃で30時間バッチ重合した。重合添加率は、95%であった。この重合系に、重合開始剤としてN,N-ジエチルヒドロキシルアミンを0.2部加え、反応を停止させた。その後、減圧で1,3-ブタジエンを除去し、ポリブタジエンゴムラテックスを得た（固形分56.2%）。得られたポリブタジエンゴムのゲル分率は75%、平均粒径は300nmであった。

【0044】

参考例2〔グラフト共重合体（A1-1）の調製〕

滴下ビン、コンデンサ、窒素導入口および攪拌機を備えたセバラブルフラスコに、参考例1で得られたゴム質重合体(a)を固形分換算で50部、乳化剤としてロジン酸カリウム0.5部、および水100部を混合し、スチレン9部、アクリロニトリル3部、分子量調節剤としてトードデシルメルカプタン0.5部、重合開始剤としてクメンハイドロパーオキシド0.2部を加えた。70℃まで昇温後、クメンハイドロパーオキシド0.2部、ピロリン酸ナトリウム0.2部、ブドウ糖0.25部、硫酸第一鉄0.01部を加え、重合を行った。1時間後、残りのスチレン28部、アクリロニトリル10部、トードデシルメルカプタン0.3部、水40部、クメンハイドロパーオキシド0.15部の混合物を4時間にわたって滴下した。滴下終了後、クメンハイドロパーオキシド0.1部、ピロリン酸ナトリウム0.1部、ブドウ糖0.13部、硫酸第一鉄0.005部を添加し、さらに1時間重合反応を行った。重合転化率は、97.5%であった。得られた重合体を硫酸で凝固させ、水酸化ナトリウムで中和し、この凝固物を良く水洗したのち、乾燥させ、粉末状のグラフト共重合体(A1-1)を得た。グラフト率は、50%であった。

【0045】

参考例3〔グラフト共重合体(A1-2)の調製〕

参考例2において、混合物の滴下時間4時間を1時間に短縮し、その他は参考例2と同一の条件で、グラフト共重合体(A1-2)を得た。グラフト率は、15%であった。

参考例4〔共重合体(A2)成分の調製〕

スチレン70部とアクリロニトリル30部を溶液重合し、溶剤を除去したのち、下記実施例1に示すベレット化条件①と同一の条件でベレット化を行い共重合体(A2-1)を得た。極限粘度 $[\eta]$ は、0.60 dl/gであった。

【0046】参考例5〔リン系難燃剤の調製〕

(B)成分として下記に示す縮合リン酸エステル(B-1~4)およびホスファゼン化合物(B-5)を使用し

ベレット化条件①；シリンダー設定温度：180~220℃

ベント口：2箇所

ベント圧：-500mmHg(2箇所とも)

ベレット化条件②；シリンダー設定温度：180~220℃

ベント口：2箇所

ベント圧：-600mmHg(2箇所とも)

ベレット化条件③；シリンダー設定温度：180~220℃

ベント口：1箇所

ベント圧：-500mmHg

【0050】得られたベレットを、(株)日本製鋼所製の射出成形機J100E-C5を用い、シリンダー温度200℃、金型温度50℃で射出成形し、各種評価用試験片を得た(ただし、耐熱変色性評価用試験片は除

た。

(B-1)：上記一般式(I)の $R^1 \sim R^4$ がフェニル基、XがビスフェノールA残基、nが1.1の縮合リン酸エステル。

(B-2)：上記一般式(I)の $R^1 \sim R^4$ が2,6-キシレニル基、Xがレゾルシノール残基、nが1.0の縮合リン酸エステル。

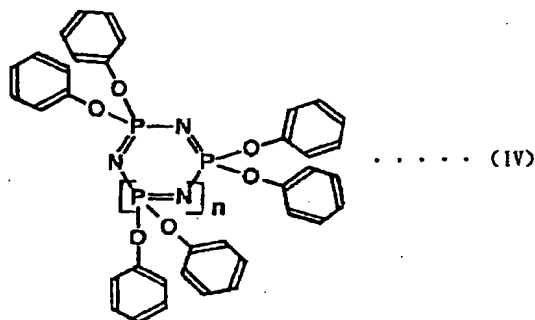
(B-3)：上記一般式(I)の $R^1 \sim R^4$ がフェニル基、XがビスフェノールA残基、nが0.6の縮合リン酸エステル。

(B-4)：上記一般式(I)の $R^1 \sim R^4$ がフェニル基、XがビスフェノールA残基、nが0.3の縮合リン酸エステル。

(B-5)：下記化学式(IV)で示されるフェノキシホスファゼン(ただし、n=1の化合物とn=2の化合物の混合物)

【0047】

【化5】



【0048】参考例6〔その他(C)成分の調製〕

その他(C)成分として花王(株)製のエチレンビスステアリルアミドを使用した。

【0049】実施例1~5、比較例1~5

上記(A)~(C)成分を、表1~2に示す配合割合でヘンシェルミキサーにより3分間混合した後、50mmベント付き押し出し機を用いて、下記の条件でベレット化を行った。

く)。この試験片を用い、上記評価法で評価した。評価結果を表1~2に示す。

【0051】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5
<u>組成(部)</u>					
(A) 成分; (A1-1)	25	25	25	25	25
(A1-2)	-	-	-	-	-
(A2-1)	75	75	75	75	75
ゴム含有量 (%)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
グラフト率 (%)	50	50	50	50	50
(B) 成分;					
(B-1) (n=1.1)	6	-	-	-	6
(B-2) (n=1.0)	-	6	-	-	-
(B-3) (n=0.6)	-	-	8	-	-
(B-4) (n=0.3)	-	-	-	-	-
(B-5)	-	-	-	8	-
(C) 成分	2	2	2	2	2
<u>樹脂組成物</u>					
ペレット化条件	条件①	条件①	条件①	条件①	条件②
水分含有量 (%)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.05
<u>評価結果</u>					
流動性 (g/10分)	35	40	35	35	40
アイゾット衝撃強度	18	16	18	16	16
熱変形温度 (HDT)℃	82	80	81	82	83
燃焼性	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
耐熱変色性△E (%)	5.5	5.0	5.0	5.5	4.0

【0052】

【表2】

比較例	1	2	3	4	5
組成(部)					
(A) 成分; (A1-1)	25	-	25	10	50
(A1-2)	-	25	-	-	-
(A2-1)	75	75	75	90	50
ゴム含有量 (%)	12.5	12.5	12.5	5	25
グラフト率 (%)	50	15	50	50	50
(B) 成分;					
(B-1) (n=1.1)	6	6	-	6	6
(B-2) (n=1.0)	-	-	-	-	-
(B-3) (n=0.6)	-	-	-	-	-
(B-4) (n=0.3)	-	-	6	-	-
(B-5)	-	-	-	-	-
(C) 成分	2	2	2	2	2
樹脂組成物					
ペレット化条件	条件③	条件①	条件①	条件①	条件①
水分含有量 (%)	0.60	0.08	0.08	0.04	0.15
評価結果					
流動性 (g/10分)	35	35	40	50	10
アイゾット衝撃強度	14	10	13	9	10
熱変形温度 (HDT)°C	80	79	73	82	75
燃焼性	V-2	B	B	V-2	B
耐熱変色性△E (%)	9.5	9.0	6.0	5.5	8.5

【0053】実施例1～5より明らかなように、本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、いずれも流動性、耐衝撃強度、耐熱性、難燃性、耐熱変色性に優れている。一方、比較例1は、樹脂組成物中の水分含有量が本発明の範囲を超えた例であり、耐熱変色性が劣る。比較例2は、(A)成分中の(A1)成分のグラフト率が本発明の範囲未満の例であり、耐衝撃性、難燃性、耐熱変色性が劣る。比較例3は、縮合リン酸エステル n が本発明の範囲未満の例であり、耐熱性、難燃性が劣る。比較例4は、(A)成分中のゴム質重合体含有量が本発明の範囲未満の例であり、耐衝撃性が劣る。比較例5は、(A)成分中のゴム質重合体含有量が本発明の範囲を超えた例であり、流動性、耐衝撃性、難燃性、耐熱変色性が劣る。

【0054】

【発明の効果】本発明の難燃性熱可塑性樹脂組成物は、非ハロゲン系であり、耐衝撃性、耐熱性、難燃性に優れ、耐熱変色性に優れることから、長時間の連続成形時の成形機のシリンダー、ダイ部に少量滞留する滞留樹脂の耐熱変色性が改良されるので、熱変色滞留樹脂による成形品の色調悪化の原因が解消され、成形品の長時間の連続成形ができ、生産性に優れた成形材料である。そして、その成形品は、OA・家電分野、電気・電子・通信分野、コンピュータ分野、雑貨分野、サニタリー分野、車両分野などで使用することができ、特にピンポイントゲートを使用して射出成形された成形品は、電子部品内蔵の機器のハウジングに好適に使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BC012 BC042 BC062 BC082
BC092 BG102 BN141 BN151
BN161 EW046 EW156 FD136
GC00 GQ00